

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049202

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

C08G 65/40

C25B 13/08

(21)Application number : 05-140894

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 11.06.1993

(72)Inventor : HELMER-METZMANN FREDDY
OSAN FRANK

(30)Priority

Priority number : 92 4219077

Priority date : 11.06.1992

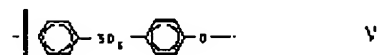
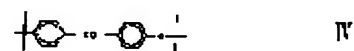
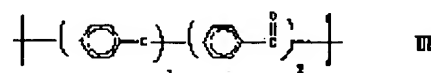
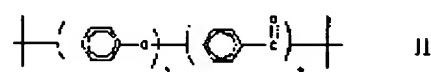
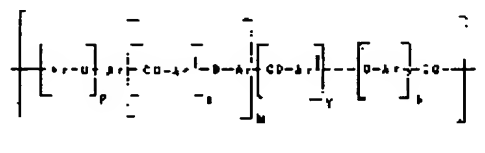
Priority country : DE

(54) POLYMER ELECTROLYTE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer electrolyte contg. a sulfonated arom. polyether ketone and useful for an ultrafiltration membrane, etc., by dissolving an arom. polyether ketone in sulfuric acid, adding a sulfonating agent to the resultant soln. and carrying out sulfonation.

CONSTITUTION: An arom. polyether ketone of formula I (where Ar is a phenylene ring having p- and/or m-bonds; Ar' is phenylene, naphthylene, biphenylene or the like; X, M and N are each 0 or 1, Y is 0-3 and P is 1-4 with the exception of the combination of P=2, M=0, N=0 and Y=0 and the combination of P=1, M=1, X=0, Y=0 and N=0), preferably a compd. consisting of units of formula II and formula III and non-sulfonatable units of formula IV or formula V is dissolved in 94-97 wt.% sulfuric acid, a sulfonating agent is added to the resultant soln. until the concn. of sulfuric acid attains to 98-99.9 wt.% and a reaction mixture is immediately prepd. to obtain the objective polymer electrolyte contg. an arom. polyether ketone in which $\geq 20\%$ of the O-phenylene-O units have been sulfonated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-10950

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 17.06.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49202

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/48	N Q U	9167-4 J		
65/40	N Q W	9167-4 J		
C 2 5 B 13/08	3 0 J	8414-4 K		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-140994	(71)出願人	590000145 ヘキスト・アクチュエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア ム・マイン (番地無し)
(22)出願日	平成5年(1993)6月11日	(72)発明者	フレディ・ヘルマー・メッツマン ドイツ連邦共和国デー-6500 マインツ, ベーター・マイゼンベルガー・ヴェーク 2
(31)優先権主張番号	P 4 2 1 9 0 7 7 : 0	(72)発明者	フランク・オサン ドイツ連邦共和国デー-6233 ケルクハイ ム/タウヌス, ハッテルスハイマー・シュ トラーセ 27-29
(32)優先日	1992年6月11日	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外5名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

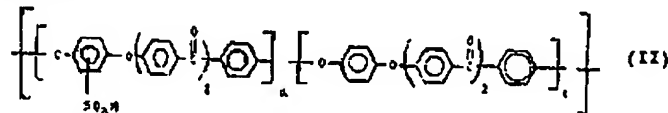
(54)【発明の名称】 高分子電解質及びその調製法

(57)【要約】

【目的】 芳香族ポリエーテルケトンに迅速に且つ穏やかにスルホン化する方法を提供する。

*【構成】 次式 I 1 で表されるようなスルホン化芳香族ポリエーテルケトン

*【化1】



(式中、aは0、2 - 1であり、cは0 - 0、8であり、且つa + c = 1である) のスルホン化芳香族ポリエーテルケトンを含む高分子電解質。該高分子電解質は、94 - 97重量%硫酸中に芳香族ポリエーテルケ

トンを含み、その溶液に、硫酸の濃度が98 - 99.9重量%になるまで、発煙硫酸のようなスルホン化剤を加えることによって調製する。

(2)

特開平6-49202

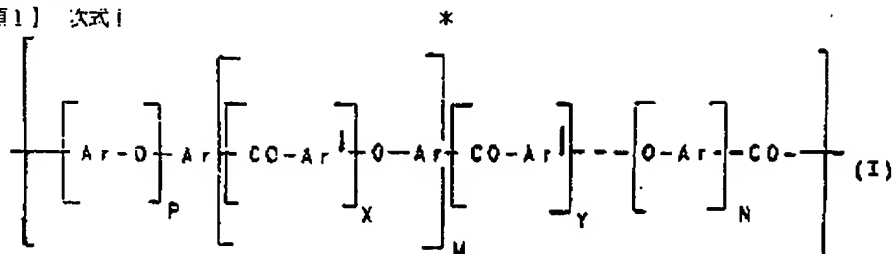
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式I

*【化1】

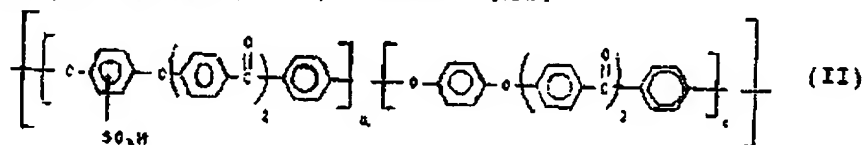


(式中、Arはパラ及び/又はメタ結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アンスリレン、又は他の二価芳香族単位であり、X、M、及びNはそれぞれ別個に0または1であり、Yは0、1、2、又は3であり、Pは1、2、3、又は4であり、但しP=2、M=0、N=0、Y=0 ※

※及びP=1、M=1、X=0、Y=0、N=0の組合せは除く)で表され、O-フェニレン-O単位の少なくとも20%がSO₃H基で置換されている、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンを含む高分子電解質、

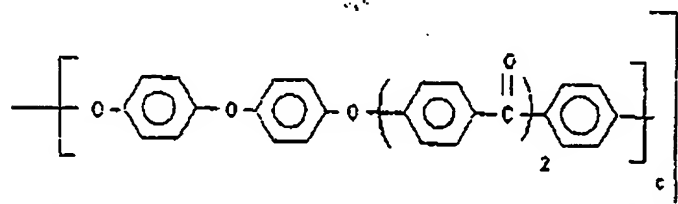
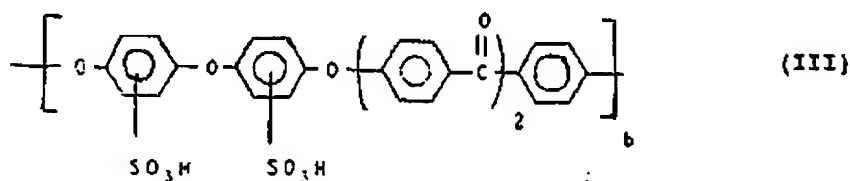
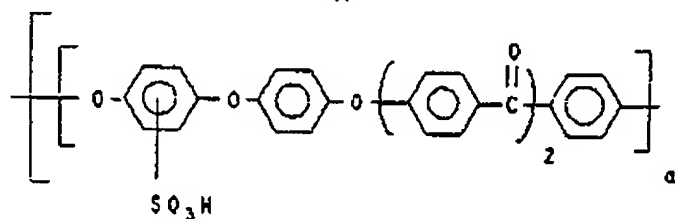
【請求項2】 次式II

【化2】



(式中、aは0、2-1であり、cは0-0、8であり、且つa+c=1である)に従う請求項1記載の高分子電解質、

★【請求項3】 次式III
【化3】



(式中、aは0-1であり、bは0-1であり、cは0-0、5であり、且つa+b+c=1である)に従う請求項1記載の高分子電解質、

【請求項4】 次式Iで表される芳香族ポリエーテルケトンをスルホン化することによって高分子電解質を調製する方法であって、

(3)

特開平6-49202

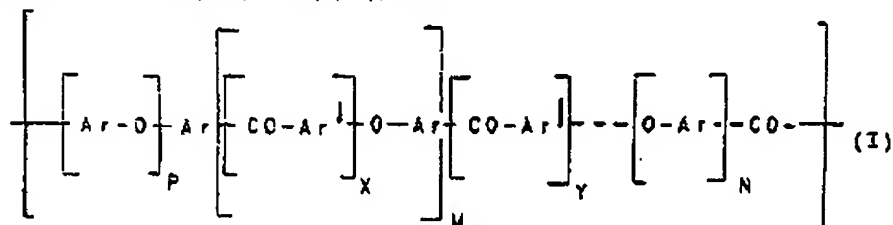
3

4

94 - 97 重量%硫酸中に前記芳香族ポリエーテルケ
トンを溶かす工程、
その得られた溶液に、硫酸の濃度が98 - 99.9 重
量%になるまで、スルホン化剤を加える工程、及び望ま*

* しいスルホン化度に達したら直ぐに反応混合物を調製す
る工程から成る。前記方法。

【化4】



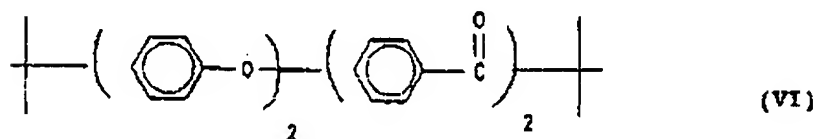
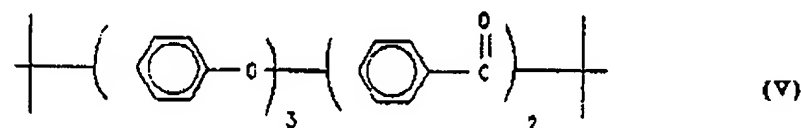
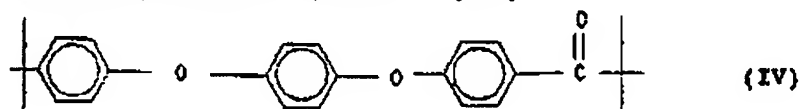
(式中、P、X、M、Y、N、Ar、及びAr' は請求項
1と同様である)

* ニレンのみである請求項4記載の方法、

【請求項6】 次式IV、V、及びVI

【請求項5】 式Iにおいて、ラジカルAr' は、フェ ※

【化5】



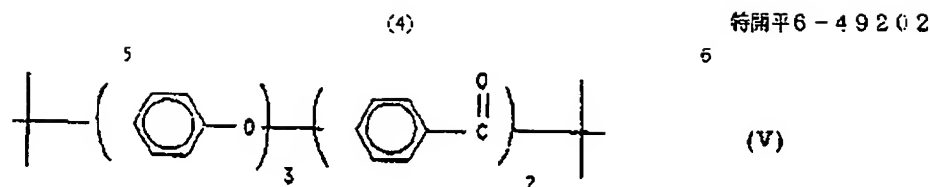
の少なくとも2つの異なる単位から構成されるコポリマ
ーである芳香族ポリエーテルケトンを用いる請求項5記
載の方法。

【請求項7】 硫酸中で芳香族ポリエーテルケトンのス

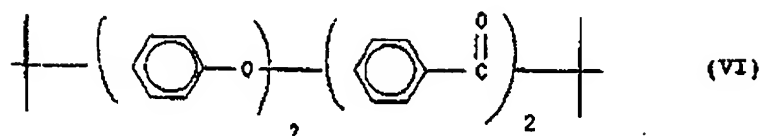
ルホン化することによって高分子電解質を調製する方
法であって、

次式

【化6】



又は



で表される単位、及び非スルホン化性の単位から構成される芳香族ポリエーテルケトンを用いる工程、

94 - 97重量%硫酸中に芳香族ポリエーテルケトン

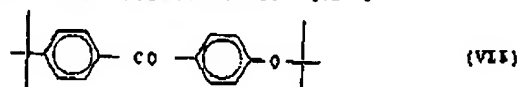
を溶かす工程、

その溶液に、硫酸の濃度が98 - 99.5重量%にな*20

*るまで、スルホン化剤を加える工程、及び望ましいスルホン化度に達したら直ちに反応混合物を調製する工程から成る前記方法。

【請求項8】 非スルホン化性の単位が次式V I I

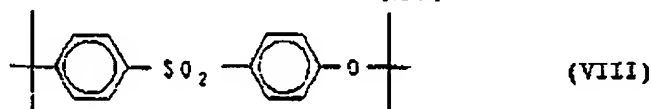
【化7】



を有するような芳香族ポリエーテルケトンを用いる請求項7記載の方法、

*【請求項9】 非スルホン化性の単位が次式V I I I

【化8】



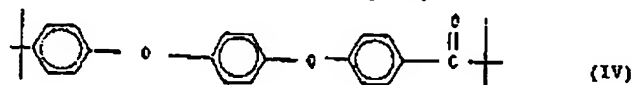
を有するような芳香族ポリエーテルケトンを用いる請求項7記載の方法、

【請求項10】 スルホン化剤を、発煙硫酸、クロロスルホン酸、及び三酸化硫酸から選択する請求項4又は7記載の方法。

★【請求項11】 溶液の温度を、スルホン化剤を加えた後に、少なくとも50℃まで上昇させて、スルホン化を加速する請求項4又は7記載の方法。

【請求項12】 次式I V

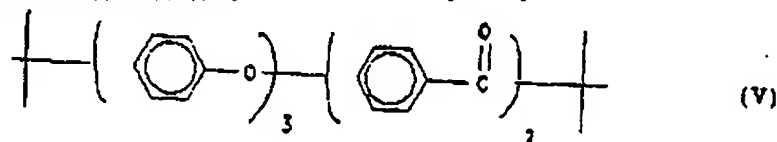
★【化9】



のポリマーを、最高温度25℃で、95 - 96.5重量%硫酸中に溶かす請求項4記載の方法。

☆【請求項13】 次式V

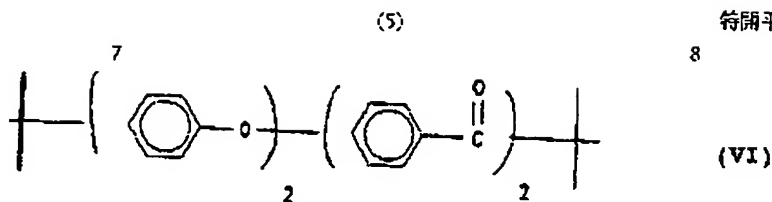
【化10】



のポリマーを、温度25℃で、94 - 96重量%硫酸中に溶かす請求項4記載の方法。

【請求項14】 次式V I

【化11】



のポリマーを、温度25 - 50℃で、95 - 96、5重量%硫酸中に溶かし、温度60 - 90℃でスルホン化する請求項4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンを含む電解質と、前記高分子電解質を調製する方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】スルホン化ポリエーテルケトンは、陽イオン交換体を形成する。それらは、多くの場合において、水の存在下でも、機械的に安定であるので、膜材料として、例えば限外濾過、脱塩、及び微生物除去のための膜材料として有用である。

【0003】スルホン化ポリエーテルケトンの調製法は、欧州特許出願第08895号及び第041780号に記載されている。欧州特許出願第8895号によれば、スルホン化すべきポリマーは、室温において、98重量%硫酸中に懸濁される。溶解プロセスとスルホン化は、同時に進行し、極めて粘稠な溶液が徐々に得られる。この溶液は、同じ温度において同じ濃度の硫酸で希釈されるか、又はそのままの状態にしておく。反応は、極めてゆっくりと進行する。この特許出願明細書によれば、スルホン化可能なフェニレン単位の約90%をスルホン化するのに10日間を要したということである。エーテル橋 対 C=O 橋の数の割合は、用いられたエーテルケトン中において約2:1である。

【0004】欧州特許出願第41780号に記載されている方法によると、芳香族ポリエーテルケトン（実際にはコポリマー）は、高温でスルホン化される。モノマー単位（A）のうちのほんの幾つかがスルホン化され、モノマー単位（B）は、全くスルホン化されない。スルホン化度は、A対Bの割合によって調節することができる。しかしながら、この場合においても、溶解プロセス中及びその後において、反応条件は、不変のままである。対応するホモポリマー（A）は、特定の条件下で、極めて高度にスルホン化されて、水溶性化合物を与えられ、と考えられる。この場合、スルホン化は、ポリマー溶解プロセス中に起こるので、スルホン化度を調節して、ほんのわずかにスルホン化された生成物を得ることは難し

い。

【0005】上記方法においては、反応条件は、反応中において、実際には変化しないので、かなりの割合のスルホン酸基を、溶解プロセス中においてさえも導入することができる。これらのスルホン化法には、穏やかな条件下では反応が極めてゆっくりと進行し、活発な条件下では、純粋なスルホン化生成物が得にくい、という短所がある。又、スルホン化剤及びスルホン化溶剤として濃硫酸を用いる場合には、分解反応及び/又は架橋反応が、ポリエーテルケトンの処理中に起こるという短所がある（欧州特許第08895号）。

【0006】該方法中にポリエーテルケトンのスルホン化度をモニターすることは、極めて重要である。調製した水性媒体からの生成物の単離は、スルホン化度が増大すると共に益々難しくなる。ポリマー構造に従って、スルホン化生成物は、水中で生成し、あるスルホン化度においては、膜を製造するには不適当な高度に膨潤したゲル沈殿又は乳状沈殿が生起する。

【0007】Marvel 氏（Journal of Polymer Science, Polymer Chem. Vol. 23, 2205-2223, (1985)）は、クロロスルホン酸、又は SO₂/トリエチルホスフェート錯体を用いて、種々の（エーテル/ケトン）シーケンスをスルホン化することを報告している。後者の系においては、ポリマー主鎖に関して高度の分解並びに架橋が、観察された。対照的に、クロロスルホン酸経路ではより好ましい結果を得たが、ここでもポリマー主鎖の分解は有意な副反応であった。同様に、Bishop 氏による研究（Macromolecules, 18, 86-93 (1985)）でも、クロロスルホン酸を用いるポリエーテルケトンのスルホン化において架橋反応が起こることが認められた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、芳香族ポリエーテルケトンを迅速に且つ穏やかにスルホン化する方法を提供することにある。又、本方法によって新規なスルホン化ポリエーテルケトンを得ることも本発明の目的である。

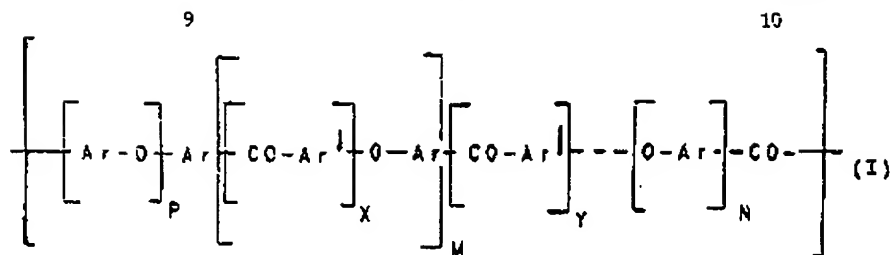
【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、次式I

【化12】

(6)

特開平6-49202



(式中、Arはパラ及び／又はメタ結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アンスリレン、又は他の二価芳香族単位であり、X、M、及びNは、それぞれ別個に0または1であり、Yは0、1、2、又は3であり、Pは1、2、3、又は4である)で表される芳香族ポリエーテルケトンにスルホン化する方法、及びその結果得られる高分子電解質によって達成されることを見出した。この方法は、濃度9.4 - 9.7重量%の硫酸中に芳香族ポリエーテルケトンを溶かす工程、その得られた溶液に、硫酸の濃度が9.8 - 9.9.5重量%になるまで、スルホン化剤を加える工程、及び望ましいスルホン化度に達したら直ちに反応混合物を調製する工程、を含む。

【0010】式Iの芳香族ポリエーテルケトンは、容易に得ることができる。スルホン化に用いられる高分子芳香族エーテルケトンは、原理的には、適当な芳香族ビス酸二ハロゲン化物を芳香族エーテルと反応させるフリーデル・クラフツ求電子置換によって得ることができる。この方法は、例えば、米国特許第3,065,205号、英国特許第971,227号、米国特許第3,441,538号、英国特許第1,387,303号、WO第84-03,891号、及びIwakura Y., Uno K., 及びTahara T. J. による論文 Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968)に記載されている。

【0011】又、エーテルケトンは、求核芳香族置換によって得ることができる。この目的のために、例えば、R.A. Clendinning, A.G. Famham, W.F. Hall, R.N. Johnson, 及びC.N. Merriamによる J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967)、英国特許第1,177,183号、英国特許第1,141,421号、欧州特許第0,001,879号、米国特許第4,108,837号、米国特許第4,175,175号、T.E. Attwood, A.B. Newton, J. B. Rose による Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freeman, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Stanilandによる Polymer, 22, 1096, (1981)に記載されているように、対応する芳香族ビスシオールを、芳香族ジハロゲン化ケトンと反応させる。

【0012】P=1、X=1、M=1、Y=0、N=0のポリマーはビクトレックス (Victrex、登録商標) という商品名で市販されている。N=1又はY=3又はP=4又はX=1のポリマーは、好ましくは、求核法によ

って調製することができる。芳香族ポリエーテルケトンは、好ましくは、穏やかな条件下で、即ちスルホン化が十分に抑制されるか又は差し当たって起こらない条件下で硫酸中に溶かす。様々な溶解条件下において、式Iで表されるホモポリマーをスルホン化する場合のスルホン化度に関する詳細は、X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, 及びF.E. Karaszによる British Polymer Journal, Vol. 17, (1985), p. 4-10に記載されている。これらの著者によると、濃度9.4%硫酸中2.5℃において、3.75時間後にはスルホン化度は4%であった。本発明者らの研究によると、濃度9.5%硫酸中2.5℃において、30時間後にはスルホン化度2.5%、及び濃度9.6.2%硫酸中において、2.4時間後にはスルホン化度3.2%が観察された。これらのポリマーに関する好ましい溶解条件は、最大スルホン化度が3.5%となるような条件である。

【0013】式Vのホモポリマーに関して、本発明者らの研究によると、濃度9.5%又は9.6.2%硫酸中2.5℃において、5時間後にはスルホン化度は1.4%になることが観察されている。従って、硫酸の濃度は、この場合、重要ではない。このポリマーに関する好ましい溶解条件は、最大スルホン化度が1.5%となるような条件である。

【0014】スルホン化されるべきポリマーの好ましい全ての二価芳香族ラジカルArは、フェニレンラジカルであり、好ましくは1,4-フェニレンラジカルである。硫酸の濃度を増加させるのに役立つ且つスルホン化に役立つ好ましいスルホン化剤は、発煙硫酸、クロロスルホン酸、又は三酸化硫黄である。

【0015】溶解に用いられる硫酸の濃度は、好ましくは、9.6 - 9.6.5%である。溶解温度は、エーテル橋対カルボニル橋の数的割合によって左右される。カルボニル基に比べて、エーテル基の割合が増大すると、求電子置換(例えば、スルホン化)のためのポリエーテルケトン主鎖の反応性も増大する。導入することができるスルホン酸基の数は、酸基原子によって架橋されている芳香環の数によって左右される。O-フェニル-O単位のみが、特定の条件下でスルホン化され、一方O-フェニル-CO基は、スルホン化されないままである。ポリマーの溶解中の温度は、一般的には、10 - 60℃であり、特に20 - 60℃であり、好ましくは30 - 50℃である。この溶解プロセス中におい

(7)

特開平6-49202

11

12

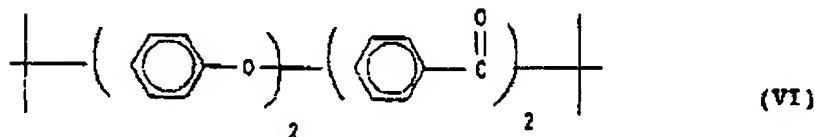
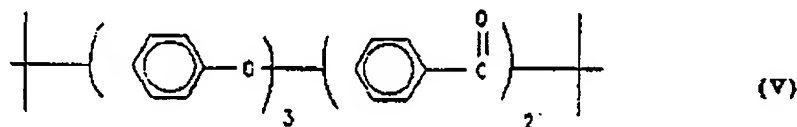
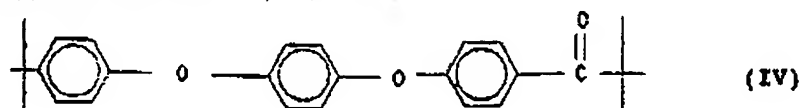
ては、主鎖のスルホン化は、十分に抑制される。本発明者らが行ったNMRによる測定では、スルホン化中に分解は起こっていないことが分かった。

【0016】試料を完全に溶かした後、例えば発煙硫酸を加えることによって、 H_2SO_4 濃度を、98 - 99.9重量%、特に98 - 99.5重量%、好ましくは98.2 - 99.5重量%になるまで上昇させる。実際のスルホン化における反応温度は、溶解プロセスにおけるそれに比べて高くてもよい。スルホン化は、一般的には、10 - 100℃、特に30 - 90℃、好ましくは30 - 80℃で行う。温度を上昇させることによって、且つ反応時間を長くすることによって、ポリマーの*

*スルホン化度は増大する。一般的な反応時間は、0.5 - 10時間、特に1 - 8時間、好ましくは1.5 - 3時間である。反応時間が、10時間を超えると、スルホン化度は、ほんのわずかしが増大しない。スルホン化剤を加えた後、溶液の温度を少なくとも50℃まで上昇させると、スルホン化が、かなり加速される。

【0017】好ましくは、式IV、V、又はVIで表されるホモポリマーをスルホン化する。本発明の更なる改良に従って、既に述べた方法を用いて、コポリマーであり、且つ次式IV、V、又はVI

【化13】



で表される少なくとも2つの異なる単位から構成される芳香族ポリエーテルケトンをスルホン化する。

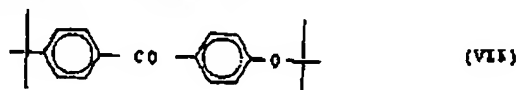
【0018】本発明に従う方法の更に好ましい態様は、式V又はVIで表される単位、及び非スルホン化性の単位から構成されるポリエーテルケトンを用いることである。式IVで表されるモノマー単位と、非スルホン化性のエーテルケトン単位とのコポリマーをスルホン化することは、欧州特許出願第41780号及び欧州特許第08895号に記載されている。同じ条件下で、式IVで表されるホモポリマーを完全にスルホン化すると、室温の水中において、極めて高度な膨潤性能を有し、その結果単離するのが極めて難しい完全に水溶性の生成物が生じると考えられる。これらの特性は、例えば電気分解セル中においてポリスルホン酸を親水性イオン交換膜とし※

30※で用いようとする場合には望ましくない。なぜならば、高度に膨潤すると、膜の機械的強度が失われるからである。一方では、特に、高いイオン交換容量を實現するためには、高度のスルホン化が必要である。

【0019】本発明の方法においても、ポリエーテルケトンは、94 - 97重量%硫酸中に溶かす。その溶液に、硫酸の濃度が98 - 99.5重量%になるまで、スルホン化剤を加える。望ましい程度のスルホン化が達成されたら直ぐに、反応混合物を調製する。

【0020】非スルホン化性の単位は、好ましくは、4-ヒドロキシベンゾフェノンから正式に誘導される次式VII

【化14】



を有するか、又は4-ヒドロフェニルスルホンから誘導される次式VIII

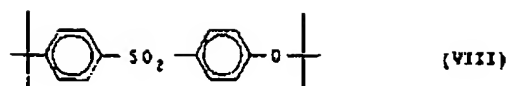
【化15】

(8)

特開平6-49202

13

14



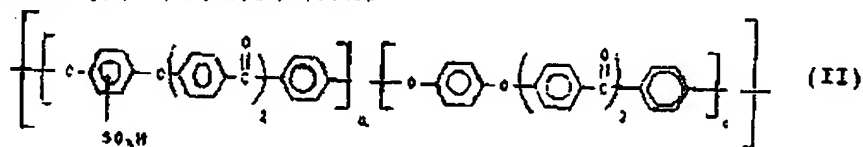
を有する。

【0021】式IVのポリマーは、最高温度25℃において、95 - 96.5重量%硫酸中に溶かす。式Vのポリマーは、94 - 96重量%硫酸中に、好ましくは、30℃で溶かす。式VIのホモポリマーは、好ましくは、25 - 50℃において、95 - 96.5重量%硫酸中に溶かし、次に温度60 - 90℃で、スルホン化する。式Iのポリマーは、25℃で溶かす、実際のスルホン化は、少なくとも温度50℃、少なくとも酸濃度98.5重量% H₂SO₄で行う。本発明に従う方法に *

* によって得られた芳香族ポリアリーールエーテルケトンは、幾つかの場合においては新規である。それらは、式Iで表され、O-フェニレン-O単位(A_n)の少なくとも20%がSO₃H基によって置換されている。P=2、M=0、N=0、Y=0及びP=1、M=1、X=0、Y=0、N=0の組合せは、排除すべきである。

【0022】式VIで表されるホモポリマーのスルホン化においては、次式II

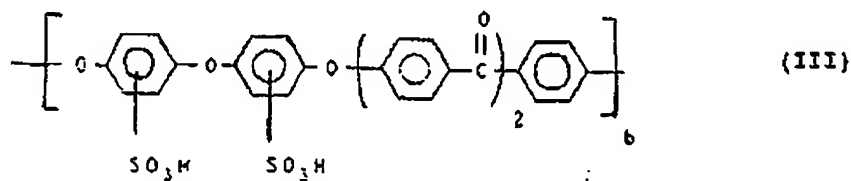
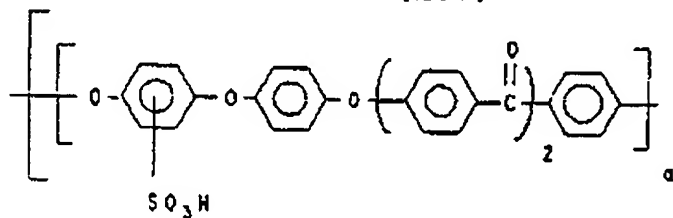
【化16】



(式中、aは0.2 - 1であり、cは0 - 0.8であり、且つa + c = 1である)を有するスルホン酸が生じる。

* 【0023】式Vで表されるホモポリマーのスルホン化においては、次式III

【化17】



(式中、aは0 - 1であり、bは0 - 1であり、cは0 - 0.5であり、且つa + b + c = 1である)を有するスルホン酸が生じる。

【0024】スルホン化においては、一置換生成物(b=0)が、まず最初に得られる。この場合、aは0.5

- 1であり、cは0 - 0.5である；次に、aは最大に達し(約1)、bは小さいままであり、cは減少する。最後に、ジスルホン化が起こり、aの値は減少して、bの値は増加する。

【0025】反復単位の子置は、エーテル/ケトン

(9)

特開平6-49202

15

の割合が増大すると共に増加する。故に、ポリマー I V、V、及びVIの総重量における SO_3H の割合は、同じスルホン化度であっても異なる。例えば、スルホン化度40%を有する式I Vのスルホン化ポリエーテルケトンは、1.25 mmol/g の SO_3H 当量を有し、一方式VIのスルホン化ポリエーテルケトンは、スルホン化度40%において、 SO_3H 当量は、わずか0.94 mmol/g である。

【0026】スルホン化度（スルホン化された O-フェニル-O 単位の割合）は、前記2つの場合において 10 同じであるが、物理的及び機械的性質は異なる。ポリマー中のケトンの割合を変化させることによって、反応性を更に低下させることができるし、又、望ましい種々の*

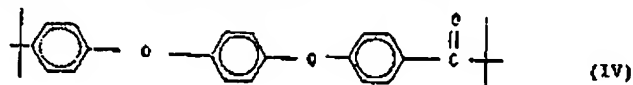
16

*特性を、より選択的に確立することもできる。式VIのポリエーテルケトンは、水溶性にせずに、極めて高いレベルまでスルホン化することができる。スルホン化度85%では、式I Vのポリマーは、完全に水溶性であるが、 SO_3H 基を85%有する式VIのスルホン化ポリマーは、まだ取扱うことができるので、水から単離することができる。

【0027】同じスルホン化度では、 $P=2$ を有する式Iのスルホン化ポリマーは、下式I Vで表されるスルホン化ポリマーに比べて、水中で、溶けにくく且つ膨潤しにくい。

【0028】

【化18】



式VIのホモポリマーから誘導される式I Iのスルホン酸は、40%を超えるスルホン化度において、DMF、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、及び濃硫酸に可溶性である。しかしながら、25%水酸化カリウム、クロロホルム、及びテトラヒドロフランには不溶性である。用いられるエーテルケトン及び得られるスルホン酸は、少なくとも30,000の分子量を有する。

【0029】以下、実施例を掲げて、本発明を更に詳しく説明する。

【0030】

【実施例】濃度98%の濃硫酸を、滴下漏斗及び油浴を備えている4つ口攪拌装置に入れ、そこで種々の芳香族ポリエーテルケトンを溶かした。発煙硫酸（20% SO_3 含有）で滴定することによって、酸濃度を、98.5 - 99.5重量% H_2SO_4 にまで調節した。次に、温度を上昇させて、スルホン化を加速させる。最終温度は、※

※それぞれのポリマーによって左右される。表1の実験は、式I Vのホモポリマーを用いて行った。表2の実験は、式Vのホモポリマーを用いて行った。表3の実験は、式VIのホモポリマーを用いて行った。表中では、以下の略語を用いている。

【0031】凡例

DT = 溶解温度

R温度 = 反応温度

RT = 反応時間

Y = 収率

inh. V. = 25℃、濃 H_2SO_4 中で測定した内部粘度(0.1%)

Dg. sulf. = 元素分析から得られた硫黄含有率によって測定したスルホン化度（スルホン化された O-フェニル-O 単位の割合）

【表1】

表1

	DT	酸最終濃度	R温度	RT	Y	inh. V.	Dg. sulf.
	(℃)	(%)	(℃)	(時)	(%)	(dl/g)	(%)
I	25	98.50	25	1.00	> 90	--	40
II	25	98.50	45-50	1.25	> 90	—	63
III	25	98.50	45-50	1.50	> 90	0.73	66
IV	40	98.50	60	3.00	> 90	0.64	82
V	25	98.50	50	1.50	> 90	0.71	77
VI	25	98.50	50	1.50	> 90	0.71	76

【表2】

59

(10)

特開平6-49202

17

18

表 2

	DT (°C)	酸最終濃度 (%)	R温度 (°C)	RT (時)	Y (%)	inh. V. (dl/g)	Dg. sulf. (%)
I	30	98.50	30-35	1.25	> 90	0.77	50
II	30	98.50	25-30	6.00	> 90	0.74	60
III	30	98.50	50	1.00	> 90	0.76	46
IV	30	98.20	50	4.00	> 90	0.67	69

〔表3〕

表 3

	DT (°C)	酸最終濃度 (%)	R温度 (°C)	RT (時)	Y (%)	inh. V. (dl/g)	Dg. sulf. (%)
I	45	98.30	60	1.00	> 90	0.80	21
II	45	98.30	70	0.50	> 90	0.80	31
III	45	98.30	80	0.50	> 90	0.71	52
IV	45	98.30	80	1.50	> 90	0.67	72
V	45	98.50	60	4.00	> 90	0.80	28
VI	45	99.10	80	4.00	> 90	0.60	81
VII	45	99.95	60	4.00	> 90	0.69	82
VIII	45	99.95	80	6.00	> 90	0.57	75
IX	45	98.40	80	3.00	> 90	0.70	91
X	45	99.10	60	1.00	> 90	0.62	76
XI	45	99.95	60	0.83	> 90	0.70	57

特開平6-49202

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年3月21日(2001.3.21)

【公開番号】特開平6-49202
 【公開日】平成6年2月22日(1994.2.22)
 【年号号数】公開特許公報6-493
 【出願番号】特願平5-140894
 【国際特許分類第7版】

C08G 65/48 NQU

65/40 NQU

C25B 13/08 301

【F I】

C08G 65/48 NQU

65/40 NQU

C25B 13/08 301

【手続補正言】

【提出日】平成12年6月2日(2000.6.2)

*【補正内容】

【手続補正1】

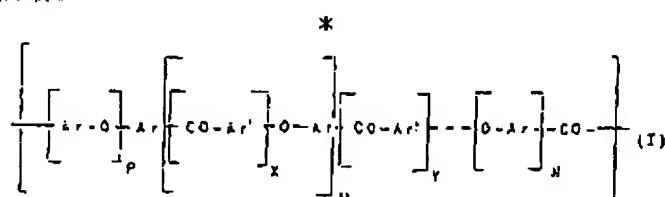
【請求項1】次式1

【補正対象書類名】明細書

【化1】

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更



(式中、Arはパラ及び/又はメタ結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アンスリレン、又は他の二価芳香族単位であり、X、M、及びNはそれぞれ別個に0または1であり、Yは0、1、2、又は3であり、Pは1、2、3、又は4であり、但しP=2、M=0、N=0、Y=0及びP=1、M=1、X=0、Y=0、N=0の組合せは除く)で表され、O-フェニレン-O単位の少なくとも20%がSO₃H基で置換されている、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンを含む高分子電解質。

※【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

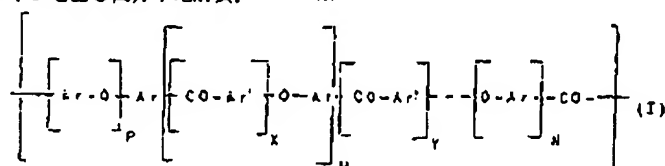
【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、次式1

【化2】



(式中、Arはパラ及び/又はメタ結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アンスリレン、又は他の二価芳香族単位であり、X、M、及びNは、それぞれ別個に0または1であり、Yは0、1、2、又は3であり、Pは1、2、3、

又は4である)で表される芳香族ポリエーテルケトンをスルホン化する方法、及びその結果得られる高分子電解質によって達成されることを見出した。この方法は、濃度94-97重量%の硫酸中に芳香族ポリエーテルケトンを溶かす工程、その得られた溶液に、硫酸の濃度が

- 補 1 -

特開平6-49202

98 - 99.5重量%になるまで、スルホン化剤を加える工程、及び望ましいスルホン化度に達したら直ちに反応混合物を調製する工程を含む。